

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1949

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/04	PHR	8620-4J		
101/08	PCS	7415-4J		
151/02	PGX	7142-4J		
// C 0 8 G 18/63	NEP	8620-4J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-198893

(22)出願日 平成4年(1992)6月17日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 宮武 啓次

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 祐島 肇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 永棹 勉

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 秀夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 被覆用組成物

(57)【要約】

【目的】 フキムラとモドリムラのないメタリックベ
ースコート用被覆用組成物を提供する。

【構成】 水酸基価60～120の水酸基含有グラフト
共重合体と、セルロースアセテートブチレートと水酸基
を有するビニルモノマーのグラフト重合体と、ポリイソ
シアネートからなる被覆用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (a) マクロモノマー 10
～30重量%

(b) スチレン 0～30重量%、および

(c) その他のエチレン性不飽和単量体40～90重量%を共重合させてなる水酸基価60～120の水酸基含有グラフト共重合体

〔I I〕 (a) セルロースアセテートブチレート5～75重量%、及び (b) 水酸基を含有する官能性ビニルモノマーの少くとも1種1～50重量%と共重合可能な他のビニルモノマー99～50重量%とからなるビニルモノマー混合物95～25重量%を共重合させることにより得られる変性ビニル系共重合体及び

〔I I I〕 ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする被覆用組成物

【請求項2】 (I) と〔I I〕の混合比が〔I〕／〔I I〕＝10／90～90／10の範囲である請求項1記載の被覆用組成物

【請求項3】 グラフト重合体〔I〕が重量平均分子量10,000～60,000で、かつガラス転移温度が0～80℃の範囲である請求項1記載の被覆用組成物

【請求項4】 (a) マクロモノマーが末端に重合性不飽和基を有するオリゴマー又はポリマーである、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された被覆用組成物。

【請求項5】 (a) マクロモノマーがカルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて生成した末端カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーの末端カルボキシル基にエポキシ基と重合性不飽和基とを有する化合物を反応させて得た物である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された被覆用組成物。

【請求項6】 ポリイソシアネートの配合量が共重合体中の水酸基の和に対して当量比で $\text{NCO} / \text{OH} = 0.5 \sim 2.0$ である請求項1ないし5のいずれか1項に記載された被覆用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は被覆用塗料組成物に関し、更に詳しくは特定のグラフト共重合体と変性ビニル系共重合体、およびポリイソシアネート化合物とを含有する、特にメタリックベースコート用に有効な被覆用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車の補修や、産業機械、建造物、構築物、家具（鋼製も含む）等の塗装、補修に際し、アクリルラッカー、アクリルウレタン塗料およびアミノアクリル樹脂塗料などが用いられているが、常温乾燥性、塗り肌、耐候性などの点から自動車補修用塗料の分野ではアクリルウレタン塗料が主流となっている。この分野においては、近年アルミニウムペーストを含有

した塗料（以下メタリックベースと記載）に透明なクリヤーを塗装する、いわゆるメタリック仕上げ色が主流になっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】メタリック仕上げ色において問題となるのは、メタリックベース塗装時にアルミニウムの分布および配向が不均一になりムラのできること（フキムラと以下記載）と、メタリックベースを常温にて指触乾燥まで放置後、その上にクリヤーを塗装するが、クリヤー塗装により、その下層メタリックベース中のアルミニウムの分布および配向が不均一になりムラの出来ること（モドリムラと以下記載）である。

【0004】この問題を解決する手段として、メタリックベースの樹脂組成中にニトロセルロース或いはセルロースアセテートブチレートのような繊維素誘導体を一部含有させ、乾燥性を早めアルミニウムの配向をコントロールしたり、水酸基含有グラフト重合体の分子量を比較的高くして塗装後の塗膜粘度が高くなるようにしたり、又、さらにクリヤーに使用する樹脂とのSP値を異ならせたりしているが、フキムラ、モドリムラを解決するに至っていないのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、フキムラ、モドリムラの生じないメタリックベース用被覆組成物を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、

「(I) (I) (a) マクロモノマー 10～30重量%

(b) スチレン 0～30重量%、および

(c) その他のエチレン性不飽和単量体40～90重量%を共重合させてなる水酸基価60～120の水酸基含有グラフト共重合体

〔I I〕 (a) セルロースアセテートブチレート5～75重量%、及び

(b) 水酸基を含有する官能性ビニルモノマーの少くとも1種1～50重量%と共重合可能な他のビニルモノマー99～50重量%とからなるビニルモノマー混合物95～25重量%を共重合させることにより得られる変性ビニル系共重合体及び

〔I I I〕 ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする被覆用組成物

(2) (I) と〔I I〕の混合比が〔I〕／〔I I〕＝10／90～90／10の範囲である1項記載の被覆用組成物

(3) グラフト重合体〔I〕が重量平均分子量10,000～60,000で、かつガラス転移温度が0～80℃の範囲である1項記載の被覆用組成物

(4) (a) マクロモノマーが末端に重合性不飽和基を有するオリゴマー又はポリマーである、1項ないし3

項のいずれか1項に記載された被覆用組成物。

(5) (a) マクロモノマーがカルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて生成した末端カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーの末端カルボキシル基にエポキシ基と重合性不飽和基とを有する化合物を反応させて得た物である、1項ないし3項のいずれか1項に記載された被覆用組成物。

(6) ポリイソシアネートの配合量が共重合体中の水酸基の和に対して当量比で $\text{NCO/OH}=0.52\sim 2.0$ である1項ないし5項のいずれか1項に記載された被覆用組成物。」に関する。

【0007】

【作用】前述のように本発明は〔I〕水酸基含有グラフト共重合体と、〔II〕変性ビニル共重合体と、〔III〕ポリイソシアネート化合物よりなる被覆組成物である。以下各成分と作用について詳細に説明する。

【0008】〔I〕水酸基含有グラフト共重合体
本発明における〔I〕水酸基含有グラフト共重合体を得るための(a)マクロモノマーは、重量平均分子量1,000~25,000さらには1,500~15,000の範囲内であることが好ましい。重量平均分子量が1,000より小さいと得られる塗膜のフキムラ、モドリムラが低下する傾向があり、一方、25,000より大きいと共重合する(b)スチレンおよび(c)その他のエチレン性不飽和単量体との共重合反応性が悪くなる傾向がある。

【0009】本発明においてマクロモノマーとは末端に重合性不飽和基を有するオリゴマー又はポリマーを意味し、Macromolecular Monomerの略である。本発明におけるマクロモノマーにおいて、末端に重合性不飽和基を導入する方法としては、例えば①リビングポリマーアニオンに塩化アリル、メタクリル酸クロリド等を作用させる方法、リビングポリマーアニオンにエピクロルヒドリンを作用させポリマー末端にグリシジル基を導入し、このものに(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸を反応させる方法。

②カルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤、例えばメルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸等の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて末端カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーを得、この末端カルボキシル基にメタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基と重合性不飽和基とを有する化合物を反応させる方法。

③水酸基を有するメルカプタン系連鎖移動剤、例えば2-メルカプトエタノール等の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて末端水酸基を有するオリゴマー又はポリマーを得、この末端水酸基にジイソシアネート化合物でイソシアネート化し、このイソシアネート基に

(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の水酸基と重合性不飽和基を有する化合物を反応させる方法、又は末端水酸基を有するオリゴマー又はポリマーに、イソシアネートエチルメタアクリレート等のような重合性不飽和基を有するモノイソシアネートを反応させる方法、および④アミノ基を有するメルカプタン系連鎖移動剤、例えば2-アミノエタニチオール等の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて末端アミノ基を有するオリゴマー又はポリマーを得、このものに上記②と同様にエポキシ基と重合性不飽和基とを有する化合物を反応させる方法などが利用出来る。

【0010】上記マクロモノマーの製法のうち、工業的製造上有利なラジカル重合法であり、かつ反応が容易であることから②の方法が特に好ましい。②の方法において、末端カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーにメタクリル酸グリシジル等を反応させる際に用いられる反応触媒としては、三級アミン、四級アンモニウム塩が使用できる。マクロモノマーの着色を防ぐ為には四級アンモニウム塩例えばテトラブチルアンモニウムブロマイド等を使用するのが好ましい。

【0011】本発明における(a)マクロモノマーの構成単位は公知のエチレン性不飽和単量体であり、代表例を示すと、例えば、

(A)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸の $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキルエステル

(B)グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート：アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸の $\text{C}_2\sim\text{C}_{16}$ アルコキシアルキルエステル

(C)アリルアクリレート、アリルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸の $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ のアルケニルエステル

(D)ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸の $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ ヒドロキシアルキルエステル

(E)市販品としてはダイセル化学工業株式会社の製品であるブラクセルFA-1(アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトン1モルを付加したモノマー、ブラクセルFM-1、ブラクセルFM-3、ブラクセルFM-5、(メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトンをそれぞれ1モル、3モ

ル、5モル付加したモノマー)、ユニオンカーバイド社(米)の商品であるTONE M-100(アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトン2モルを付加したモノマー)などの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル1モルとラクトン類1~5モルとの付加物

(F)ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド:アクリル酸、メタクリル酸:等のアクリル系不飽和単量体

(G)スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタアクロレイン、ブタジエン、イソプレンなどアクリル系不飽和単量体以外の不飽和単量体を挙げることができ、これらは所望の物性に応じて適宜使用される。

【0012】本発明におけるマクロモノマーは上記したエチレン性不飽和単量体を前記の①~④などの方法によって得られる。②~④のラジカル重合による方法においては、メルカプタン系の連鎖移動剤とともに重合開始剤、特にアゾ系開始剤を使用して上記エチレン性不飽和単量体を重合させることが出来る。

【0013】本発明においては上記(a)マクロモノマーを(b)スチレンおよび(c)その他のエチレン性不飽和単量体と共重合させて水酸基含有グラフト共重合体とするが、(c)その他のエチレン性不飽和単量体としては、前記(a)マクロモノマーの構成単位で挙げたエチレン性不飽和単量体のうちスチレンを除いたものが使用出来る。

【0014】上記(a)~(c)成分の共重合は、溶液重合法により過酸化物開始剤やアゾ系開始剤などの重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって行なうことが出来、(b)および(c)成分が幹ポリマーを形成し、(a)成分が側鎖を形成するグラフト共重合体を得られる。上記(a)~(c)成分を共重合して得られるグラフト共重合体は塗膜を形成する主成分であり、水酸基価60~120の範囲内である必要があり、(a)成分および/又は(c)成分に水酸基を有する物を使用*40

*して上記範囲内のグラフト共重合体とする。水酸基価が60より小さいと塗膜の架橋密度が低くなり塗膜物性が悪くなる。一方、水酸基価が120より大きいとグラフト共重合体の粘度が高くなり塗装時の不揮発分が低くなって塗装作業性に悪影響を及ぼす。

【0015】また、水酸基含有グラフト共重合体は重量平均分子量10,000~60,000の範囲内であることが望ましい。重量平均分子量が10,000未満であると満足なモドリムラの防止効果が得られ難く、一方重量平均分子量が60,000を超えるとスプレー塗装時の微粒化が悪く、また塗装後のレベリング性が劣るためフキムラの発生が多くなる傾向がある。さらに水酸基含有グラフト共重合体はガラス転移温度(T_g)が0~80℃の範囲内にあることが望ましい。T_gが0℃未満であると初期乾燥性の低下ならびにモドリムラの発生を招く傾向があり、一方T_gが80℃を超えると乾燥が速すぎフキムラを発生させる傾向がある。

【0016】上記、水酸基含有グラフト共重合体製造における(a)~(c)成分の合計量に対する各成分の配合量は、下記範囲内である。

(a)成分 10~30重量%、好ましくは10~20重量%

(b)成分 0~30重量%、好ましくは0~20重量%

(c)成分 40~90重量%、好ましくは60~90重量%

上記配合量において、(a)成分が3重量%未満であるとフキムラ防止の効果が十分ではなく、またフキムラ防止については(a)成分が3~30重量%の範囲で十分であり、(a)成分を30重量%を超える量配合してもフキムラの更なる防止はほとんど認められず、かえって塗膜の耐久性を低下させる。また(b)成分の量が10重量%未満ではフキムラが悪化し一方、(b)成分が50重量%を超えると相溶性が悪くなる傾向がある。本発明における(a)マクロモノマーの市販品としては東亜合成化学株式会社の、下記表1に示す製品AA-2、AA-6、AB-2、AB-6などを挙げることが出来る。

【0017】

【表1】

部 品 名	重量平均 分 子 量	セグメントの主成分
AA-2	2700	メタクリル酸メチル
AA-6	13300	
AB-2	2000	アクリル酸n-ブチル
AB-6	13000	

【0018】次に本発明における〔I I〕変性ビニル系共重合体について以下説明する。

【0019】〔I I〕変性ビニル系共重合体

本発明で用いる変性ビニル系共重合体はセルロースアセテートブチレートとビニルモノマー混合物のグラフト共重合体であってアルミニウムの分布と配向をコントロールしてフキムラやモドリムラを防止する作用を奏するが、このグラフト共重合体も塗膜を形成する成分でもある。

【0020】変性ビニル系共重合体の各成分を説明して、次に共重合体について説明する。

(a) セルロースアセテートブチレート

本発明における変性ビニル系共重合体の製造に用いるセルロースアセテートブチレート（以下、これを「C A B」と略称する）は、セルロースの部分アセチル化物をさらにブチルエステル化して得られるセルロース誘導体であり、本発明において好適に用い得るC A Bは、アセチル基含有量が一般に1～30重量%、好ましくは1～14重量%で、ブチル基含有量が一般に16～60重量%、好ましくは35～60重量%であり、そしてAST M-D1343-54T (Formula A)に記載された粘度測定法により測定した場合の粘度が一般に0.005～5秒、好ましくは0.005～1秒の範囲に入るものである。具体的には、米国イーストマン・コダック社の製造にかかる製品、例えば、商品名〔前者の数字の2桁目迄はブチル基含量（重量%）を、また同じく3桁目は水酸基含有量を示し、そして後者の数字は粘度（秒）を示す〕で、E A B-171-2、E A B-381-0.5、E A B-381-2、E A B-531-1、E A B-551-0.2、E A B-551-0.01などの等級のものが有利に使用され、中でも相溶性、溶解性、粘度などの点からみて、E A B-381-0.5、E A B-551-0.2およびE A B-551-0.01が特に好適である。

【0021】(b) ビニルモノマー混合物

本発明に従いC A Bと共重合せしめられるビニルモノマー混合物は少なくとも2種の異なるビニルモノマーから成り、そのうちの少なくとも一成分は、水酸基を含有する官能性ビニルモノマーであり、これによって、得られる変性ビニル系共重合体中に官能基（水酸基）を導入することが出来る。水酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの如きアクリル酸またはメタクリル酸のC₂～C₁₂ヒドロキシアルキルエステル；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルメタクリルアミドなど

の如きアクリル酸またはメタクリル酸のモノー、もしくはジ- C₁～C₁₂ヒドロキシアルキルアミド等が挙げられる。上記水酸基含有ビニルモノマーは単独または2種もしくはそれ以上組合わせて使用することが出来る。

【0022】他方、該水酸基含有ビニルモノマーと併用される共重合可能な他のビニルモノマーとしては、ラジカル重合性のα、β-エチレン性不飽和結合を1～2個、好ましくは1個のみ含有する化合物が好適に使用され、例えば、下記(H)～(K)のものの中から1種またはそれ以上を適当に選んで使用することが出来る。

(H) スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンの如きビニル芳香族化合物、或いは酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルの如きその他のビニルモノマー；(I) メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、1-ブチルアクリレート、1-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数が1～24個のアルキル又はシクロアルキルエステル；

(J) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミドの如きアクリル又はメタクリルアミド。

(K) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、グリシジルメチルアクリレート、グリシジルメチルメタクリレートの如きグリシジル基含有ビニルモノマー。

【0023】これらの共重合可能な他のビニルモノマーはそれぞれ単独で使用することが出来、或いは2種もしくはそれ以上を組合わせて使用することが出来る。これらのビニルモノマーのうち、水酸基含有ビニルモノマーとして2-ヒドロキシエチルメタクリレートが、また共重合可能な他のビニルモノマーとしてスチレン及びアクリル酸又はメタクリル酸のC₁～C₆アルキルエステル例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレートなどが好適である。

【0024】本発明に従い、これら共重合可能な他のビニルモノマーを前記水酸基含有ビニルモノマーと組合わせて使用する場合、該水酸基含有ビニルモノマーは、ビ

ニルモノマー混合物の重量を基準にして、1~50重量%、好ましくは5~35重量%を占めることが出来、従って、残りの99~50重量%、好ましくは95~65重量%が上記共重合可能な他のビニルモノマーとすることが出来る。該水酸基含有ビニルモノマーのビニルモノマー混合物に占める割合が1重量%より少ないと形成される塗膜の架橋反応が不十分となるので、耐ガソリン性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性などが低下し、一方、50重量%より多くなると塗膜がもろくなり、しかも耐薬品性、耐水性、耐候性などが低下する。

【0025】また、本発明では、上記ビニルモノマー混合物に、付着性、柔軟性、顔料分散性、相溶性などを改善する目的で、カルボキシル基含有ビニルモノマーを併用することが出来る。該カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などのC3~C6不飽和脂肪族もしくは二塩基酸が好適である。このカルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量は、前記水酸基含有ビニルモノマー、共重合可能な他のビニルモノマー及び該カルボキシル基含有ビニルモノマーの合計量(ビニルモノマー混合物)を基準にして、5重量%以下、好ましくは0.2~2重量%であって、5重量%より多くなると耐水性、貯蔵安定性などが低下する。

【0026】(c) 変性ビニル系共重合体

本発明においてビニル主成分として用いる変性ビニル系共重合体は、前記したCABと上記ビニルモノマー混合物とを共重合させることによって得られる。CABとビニルモノマー混合物との共重合の比率は、使用するビニルモノマー混合物の組成およびその割合により代えることが出来るが、一般には、CABと該ビニルモノマー混合物との合計量を基準にして、CAB5~75重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは30~50重量%の範囲で配合し、また該ビニルモノマー混合物は95~25重量%、好ましくは90~50重量%、さらに好ましくは70~50重量%の範囲で配合することが出来る。CABの配合量が5重量%より少ないと前記アクリルエナメルのごとき欠陥が生じ、塗膜の硬度、耐溶剤性、耐薬品性、耐久性等が劣化し、また、75重量%より多くなると塗面に肌アレが生じ、しかも付着性も低下する傾向がみられる。

【0027】CABと上記ビニルモノマー混合物との共重合は、ラジカル重合開始剤の存在下に、溶液重合法によって行なうことが有利である。該溶液重合に用いる溶媒としては、例えば、ベンゼンやトルエン、キシレンのごときアルキルベンゼン誘導体；酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、酢酸メトキシブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、酢酸ジエチレン

リコールモノメチルエーテル、酢酸カルビトール等の酢酸エステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶剤等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上混合して使用しうる。また、重合温度は、一般に約50~約200℃、好ましくは約80~約150℃の範囲内の温度とすることが出来る。

【0028】ラジカル重合開始剤としては、中でも、有機過酸化化物タイプのもの、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジクミルペルオキシド等の如きペルオキシド系重合開始剤、及びtert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の如きヒドロペルオキシド系重合開始剤が好適に使用され、その他、ケトンペルオキシド系やペルエステル系の重合開始剤もまた使用可能である。これら重合開始剤はそれぞれ単独で、或いは2種以上併用して重合反応系に添加される。さらに、上記のペルオキシド、ヒドロペルオキシド等に加えて、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ系重合開始剤を併用してもよい。特に、過酸化ベンゾイルが好適である。上記の如き有機過酸化化物を重合開始剤として用いる共重合反応においては、一般に、これらの重合開始剤が熱分解して発生した有機化合物のフリーラジカルが、炭化水素化合物にいわゆる連鎖移動剤を起こし、その炭化水素化合物上に生じたフリーラジカルによりビニルモノマーの重合が開始され、炭化水素化合物にビニルモノマーが分岐した形で成長し、グラフト共重合体が形成されると考えられている。CABとビニルモノマー混合物とを用いた本発明の共重合においても、このような反応機構でCABとビニルモノマー混合物とのグラフト共重合体が形成されるものと考えられる。

【0029】このようにして形成された変性ビニル系共重合体、すなわちCABグラフト共重合体は、有機溶剤に耐する溶解性及び他の樹脂との相溶性が著しく優れている。なお、本発明においては、配合したCABの実質的にすべてがビニルモノマー混合物と共重合していることが望ましいが、少量のCABおよび(または)ビニルモノマー混合物が未反応のまま、該共重合体中に残存していても支障はない。

【0030】【111】ポリイソシアネート系化合物
ポリイソシアネート化合物は水酸基含有共重合体や変性ビニル系共重合体を架橋し硬化させる作用を奏する。本発明における【111】ポリイソシアネート化合物は、特に耐候性の点で無黄変型ポリイソシアネート化合物が好ましく、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ

自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、或いは上掲した如き各有機ジイソシアネート同志の重合体、さらにはイソシアネート・ビュレット体などが挙げられる。これらの代表的な市販品の例としては「バーノックDN-950、同-980」（以上、大日本インキ化学工業株式会社製品）、「スミジュールN-3200、同-3500、デスジュールZ-4370」（住友バイエルウレタン株式会社製品）、「デュラネット24A-90CX、TPA-100」（旭化成工業株式会社製品）、「タケネットD-110N、同-140N」（武田薬品工業株式会社製品）、「コロネットHL、同EH」（日本ポリウレタン工業株式会社製品）等が挙げられる。

【0031】本発明組成物は前記水酸基含有グラフト重合体、変性ビニル系共重合体、および上記ポリイソシアネート化合物を必須成分とするものであるが、着色剤として、アルミニウムペースト、パール粉、グラファイト、MIO、有機及び無機系顔料や、体質顔料、などを含有し、さらにアクリルポリオールなどの添加樹脂および紫外線吸収剤、酸化防止剤、表面調整剤、分散剤、反応促進剤などの塗料用添加剤などを含有してもよい。本発明組成物において、前記無黄変型ポリイソシアネート化合物の配合量は、前記水酸基含有グラフト共重合体中の水酸基およびアクリルポリオールなどの添加樹脂がさらに配合される場合には、その樹脂中の水酸基の和に対して当量比で $\text{NCO/OH} = 0.5 \sim 2.0$ の範囲内となる量使用することが好ましい。かくして得られる本発明組成物は、一般に塗装直前に水酸基含有グラフト共重合体および変性ビニル系共重合体を含有する主剤と、ポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤とを混合して使用される。本発明組成物の塗装方法としてはスプレー塗り、ハケ塗り、ローラー塗りなどを塗料塗装分野で公知の方法が利用でき、通常、乾燥膜厚 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 程

度、好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度塗装される。本発明組成物は、水酸基含有グラフト共重合体と変性ビニル系共重合体およびポリイソシアネート化合物を含有することにより、塗装作業性、塗膜の耐久性が非常に優れ、特に自動車補修用塗料分野のメタリックベース用組成物として非常に有用な被覆用組成物である。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0033】水酸基含有グラフト共重合体の製造
製造例1

反応器に温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下用ポンプを備えつけ、それにトルエン25重量部、キシレン43重量部を仕込み、攪拌しながら 110°C まで昇温し、後記表2に示す単量体および重合開始剤の混合物101.2重量部を 110°C 以下で滴下用ポンプを利用して3時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後60分間 110°C に保ち、攪拌を続けた。その後、追加触媒アゾビスジメチルパレロニトリル0.5重量部をキシレン10重量部に溶解させたものを60分間で一定速度で滴下した。そして、滴下終了後60分間 110°C に保持し、反応を終了した。得られた水酸基含有グラフト共重合体溶液は不揮発分54.8重量%、ガードナー粘度Z₂の均一で透明な溶液であった。また共重合体の重量平均分子量は32,400水酸基価は82であった。

製造例2～3および比較製造例4

製造例1において、単量体および重合開始剤の混合物、および追加触媒を表2に示す配合とする以外は同様に行ない水酸基含有共重合体溶液を得た。得られた共重合体溶液および共重合体の性状値を表3に示す。

【0034】

【表2】

10

20

30

原 料	製 造 例			比較製造例
	1	2	3	4
AA-2	15	20		
AA-6			20	
スチレン	0	10	20	25
メタクリル酸メチル	35	20	30	25
アクリル酸n-ブチル	15	15	10	21
メタクリル酸n-ブチル	15	15		9
アクリル酸2-ヒドロキシエチル				
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	19	19	19	19
アクリル酸	1	1	1	1
γ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	1.2	1.2	4.6	4.6
アゾビスジメチルバレロニトリル	0.5	0.5	0.5	0.5
合 計	101.7	101.7	105.1	105.1

【0035】

* * 【表3】

	製 造 例			比較製造例
	1	2	3	4
不揮発分 (%)	54.8	55.0	55.1	54.9
ガードナー粘度	Z ₂	Z ₂	T	S
重量平均分子量	32400	32500	13000	13300
水酸基価	82	82	82	82
Tg (°C)	58.9	58.0	78.6	53.2

【0036】変性ビニル系共重合体溶液の製造

※を備えた反応器に下記の成分を仕込む。

製造例5 温度計、攪拌機、還流冷却器および滴下ロート※

トルオール	30重量部
ブチルセロソルブアセテート	20重量部
EAB-551-0.2	50重量部
(イーストマン・コダック社製のCAB)	

合計 100重量部

上記の混合物を窒素ガス雰囲気下で加熱し、約1時間か
 かって100℃まで加熱する。100℃となり、CAB
 が完全に溶解したことを確認したのち、下記のビニルモノ★

★ノマー混合物と重合開始剤の混合液をCAB溶液中に3
 時間にわたって滴下する。

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	12重量部
アクリル酸	1重量部
スチレン	20重量部
メチルメタクリレート	20重量部
メチルアクリレート	47重量部
キシロール	50重量部

滴下終了後30分後、アゾビスイソブチロニトリルを0.5重量部に加え、さらに窒素雰囲気下で2時間、100℃に保ち、その後キシロールを加え、固形分含有率50重量%の変性ビニル系共重合体溶液Aを得た。この共重合体溶液は、無色透明であった。

【0037】〔実施例1〕製造例1で得られた54.8重量%の水酸基含有グラフト共重合体16.9重量部に、製造例5で得られた変性ビニル系共重合体27.4重量部、アルミペーストK-9800（旭化成メタル *

*ズ)を、11.0重量部、キシロール10.7重量部、トリオール24.0重量部、酢酸ブチル10.0重量部を加え、ディスパーで20分間攪拌し、メタリックベースを作成した。

【0038】〔実施例2～4、比較例1～3〕表4に示す組成で実施例1と同様の方法でメタリックベースを作成した。

【0039】

【表4】

配 合	実 施 例			比 較 例		
	2	3	4	1	2	3
製造例1の樹脂			24.9		41.8	
製造例2の樹脂	16.9					
製造例3の樹脂		16.9				
比較製造例4の樹脂				16.9		
製造例5の樹脂	27.4	27.4	18.6	27.4		46.0
アルミペーストK-9800	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
キシロール	10.7	10.7	11.0	10.7	12.0	10.0
トリオール	24.0	24.0	24.5	24.0	25.2	23.0
酢酸ブチル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0040】実施例1～4、比較例1～3のメタリックベース100重量部に対し硬化剤であるデュラネートTPA-100（旭化成工業株式会社製 HMDI）を8重量部添加した後トリオール/キシロール/酢酸エチル/酢酸ブチル=50/20/10/20の組成のシンナーで11～12秒（フォードカップ#4/25℃）に希釈、粘調した。さらにクリアー塗料としてはレタンPG-80 SUクリアー（関西ペイント株式会社製）100重量部に対して、レタンPG-80硬化剤（関西ペイント株式会社製）10重量部添加した後、上記組成のシンナーで、13～14秒（フォードカップ#4/25

30℃）に希釈、粘調した。仕上り性評価用塗板としてはブリキ板上に、市販ラッカープライマーサーフェーサーを40μ塗装し、室温にて、30分乾燥後に#400耐水研磨紙で研磨した。この上に上記のメタリックベースを乾燥膜厚で30μになるようにスプレー塗装しフキムラを調査した。さらにメタリックベースが指触乾燥後、上記クリアーを乾燥膜厚40μおよび80μになるよう塗装し、両方の塗膜の比較より、モドリムラを評価した。その結果を表5に示す。

【0041】

【表5】

17

18

	フキムラ	モドリムラ	
		クリヤー 40 μ	クリヤー 80 μ
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
比較例1	△	○	△
比較例2	△	△	×
比較例3	×	○	△

(註) 良好

△ かなりムラがある

× 全面ムラがある

【0042】

* 【発明の効果】本発明は水酸基含有グラフト重合体とC
A B グラフト共重合体とポリイソシアネートを含有する
ことによりフキムラやモドリムラの発生しない優れた被
覆組成物である。

フロントページの続き

(72)発明者 奴間 伸茂

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

146-1949

(54) COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition causing no spray and reversion unevennesses, excellent in coating workability and durability, useful for e.g. metallic base coating, comprising each specific graft copolymer and modified vinyl copolymer and a polyisocyanate compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) a graft copolymer 60-120 in hydroxyl value prepared by copolymerization between (1) 10-30wt.% of a macromonomer, (2) 0-30wt.% of styrene and (3) 40-90wt.% of another ethylenically unsaturated monomer, (B) a modified vinyl copolymer prepared by copolymerization between (a) 5-75wt.% of cellulose acetate butyrate and (b) 95-25wt.% of a vinyl monomer mixture of 1-50wt.% of at least one kind of OH-contg. functional vinyl monomer and 99-50wt.% of another vinyl monomer, and (C) a polyisocyanate compound, pref. in a weight ratio A/B of (10:90) to (90:10). The amount of the component C to be incorporated is pref. such that the equivalent ratio NCO/OH be 0.52 to 2.0 (where, OH is the sum of the respective hydroxyl groups in the components A and B).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] [I] (a) A macro monomer 10 to 30-% of the weight (b) styrene A hydroxyl group content graft copolymer of the hydroxyl values 60-120 to which it comes to carry out copolymerization of 0 to 30 % of the weight, and (c) and 40 to 90 % of the weight of other ethylenic unsaturated monomers [II] (a) 5 to 75 % of the weight of

cellulose acetate butylate, and a denaturation vinyl system copolymer obtained by carrying out copolymerization of 95 to 25 % of the weight of the vinyl monomer mixtures which consist of 1 to 50% of the weight per sort [at least] of a functionality vinyl monomer containing the (b) hydroxyl group, and 99 to 50 % of the weight of other copolymerizable vinyl monomers -- and [III]A constituent for covering containing a polyisocyanate compound [Claim 2][I]**[II] The mixture ratio. [I]/[II]= The constituent for covering according to claim 1 which is the range of 10 / 90 - 90/10 [Claim 3]A graft polymer [I] The constituent for covering according to claim 1 which is the weight average molecular weight 10,000-60,000, and is a range whose glass transition temperature is 0-80 ** [Claim 4](a) A constituent for covering which is oligomer or polymer to which a macro monomer has a polymerization nature unsaturation group at the end and which was indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3. [Claim 5](a) A macro monomer a carboxyl group. . It is the thing obtained by making a compound which has an epoxy group and a polymerization nature unsaturation group react to a terminal carboxyl group of oligomer or polymer which has the terminal carboxyl group which a radical polymerization nature monomer was polymerized and was generated under existence of a mercaptan system chain transfer agent which it has. A constituent for covering indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3. [Claim 6]A constituent for covering in which loadings of polyisocyanate were indicated to the sum of a hydroxyl group in a copolymer in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5 which are NCO/OH=0.52-2.0 in equivalent ratio.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the constituent for covering containing still more detailed specific graft copolymer and denaturation vinyl system copolymer, and a polyisocyanate compound effective in especially metallic base coats about the coating composition for covering.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although acryl lacquer, an acrylic urethane paint, amino acrylic resin coating, etc. are conventionally used on the occasion of paint of repair of a car, an industrial machine, a building, a structure, furniture (steel is also included), etc., etc., and repair, In the field of points, such as ordinary temperature drying property,

coating skin, and weatherability, to the paint for automobile repair, an acrylic urethane paint is in use. In this field, what is called a metallic finish color that paints transparent KURIYA in the paints (a below metallic-base and a statement) which contained aluminium paste in recent years is in use.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although KURIYA is painted on it after neglect to set-to-touch at ordinary temperature, becoming a problem in a metallic finish color that distribution and orientation of aluminum become uneven and nonuniformity is made at the time of metallic base paint (Japanese butterbur nonuniformity and a following statement), and a metallic base, It is that distribution and orientation of aluminum in the lower layer metallic base become uneven, and nonuniformity is made by clear paint (MODORIMURA and following statement).

[0004]A part of nitrocellulose or fibrin derivative like cellulose acetate butylate is made to contain in the resin composition of a metallic base as a means to solve this problem, Although bring drying property forward, and control the orientation of aluminum, or make comparatively high the molecular weight of a hydroxyl group content graft polymer, and it is made for the coat viscosity after paint to become high and also the SP value with the resin used clear is changed, Japanese butterbur -- the actual condition is not having come to solve nonuniformity and MODORIMURA.

[0005]

[Means for Solving the Problem]then, Japanese butterbur, this invention persons, -- this invention was reached, as a result of inquiring wholeheartedly in order to obtain a coating composition for metallic BESU which nonuniformity and MODORIMURA do not produce.

[0006]namely, this invention -- "(1) [I](a) Macro monomer 10 to 30-% of the weight (b) styrene Hydroxyl group content graft copolymer of the hydroxyl values 60-120 to which it comes to carry out copolymerization of 0 to 30 % of the weight, and (c) and 40 to 90 % of the weight of other ethylenic unsaturated monomers [II](a) 5 to 75 % of the weight of cellulose acetate butylate, and a denaturation vinyl system copolymer obtained by carrying out copolymerization of 95 to 25 % of the weight of the vinyl monomer mixtures which consist of 1 to 50% of the weight per sort [at least] of a functionality vinyl monomer containing the (b) hydroxyl group, and 99 to 50 % of the weight of other copolymerizable vinyl monomers -- and [III]A constituent (2) for covering containing a polyisocyanate compound [I]**[II] The mixture ratio. [I]/[II]= Constituent for covering given in 1 paragraph (3) which is the range of 10 / 90 - 90/10 Graft polymer [I] Constituent for covering given in 1 paragraph (4) which is a range whose glass

transition temperature it is the weight average molecular weight 10,000-60,000; and is 0-80 **. It is oligomer or polymer to which the (a) macro monomer has a polymerization nature unsaturation group at the end. A constituent for covering indicated in any 1 paragraph of the 1st paragraph thru/or the 3rd paragraph.

(5) The (a) macro monomer a carboxyl group. . It is the thing obtained by making a compound which has an epoxy group and a polymerization nature unsaturation group react to a terminal carboxyl group of oligomer or polymer which has the terminal carboxyl group which a radical polymerization nature monomer was polymerized and was generated under existence of a mercaptan system chain transfer agent which it has. A constituent for covering indicated in any 1 paragraph of the 1st paragraph thru/or the 3rd paragraph.

(6) constituent for covering in which loadings of polyisocyanate were indicated to the sum of a hydroxyl group in a copolymer in any 1 paragraph of the 1st paragraph that is $\text{NCO/OH}=0.52-2.0$ in equivalent ratio thru/or the 5th paragraph. " -- it is related.

[0007]

[Function]It is this invention as mentioned above. [I]Hydroxyl group content graft copolymer, [II]Denaturation vinyl copolymer, [III]It is a coating composition which consists of polyisocyanate compounds. Each ingredient and an operation are explained in detail below.

[0008][I]It can set to hydroxyl group content graft copolymer this invention. [I]As for the (a) macro monomer for obtaining a hydroxyl group content graft copolymer, it is preferred that they are the weight average molecular weight 1,000-25,000 and also within the limits of 1,500-15,000. the Japanese butterbur of the coat which will be obtained if weight average molecular weight is smaller than 1,000 -- there is a tendency for nonuniformity and MODORIMURA to fall, and on the other hand, when larger than 25,000, there is a tendency for copolymerization reaction nature with (b) styrene which carries out copolymerization, and (c) and other ethylenic unsaturated monomers to worsen.

[0009]In this invention, a macro monomer means oligomer or polymer which has a polymerization nature unsaturation group at the end, and is the abbreviation for Macromolecular Monomer. In the macro monomer in this invention, as a method of introducing a polymerization nature unsaturation group into an end, for example, the method of making an allyl chloride, an methacrylic acid chloride, etc. acting on ** living-polymer anion and the method of making epichlorohydrin act on a living-polymer anion, resembling polymer terminals, introducing a glycidyl group, and making unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid (meta-), react to this thing.

** The mercaptan system chain transfer agent which has a carboxyl group, for example, mercaptoacetic acid, Oligomer or polymer which polymerizes a radical polymerization nature monomer under existence of 2-mercaptopropionic acid, 3-mercaptopropionic acid, etc., and has a terminal carboxyl group is obtained, To this terminal carboxyl group, glycidyl methacrylate, metaglycidyl acrylate, A method to which the compound which has epoxy groups, such as allyl glycidyl ether, and a polymerization nature unsaturation group is made to react, ** Obtain oligomer or polymer which polymerizes a radical polymerization nature monomer under existence of the mercaptan system chain transfer agent which has a hydroxyl group, for example, 2-mercaptoethanol etc., and has terminal hydroxyl groups, A method to which the compound which isocyanate-izes with a diisocyanate compound to this terminal hydroxyl groups, and has hydroxyl groups, such as acrylic acid (meta) hydroxyethyl, and a polymerization nature unsaturation group in this isocyanate group is made to react, Or the method of making the monoisocyanate which has polymerization nature unsaturation groups, such as isocyanate ethyl methacrylate, react to the oligomer which has terminal hydroxyl groups, or polymer and the mercaptan system chain transfer agent which has ** amino group, For example, oligomer or polymer which polymerizes a radical polymerization nature monomer under existence of 2-aminoethane thiol etc., and has a terminal amino group is obtained, and the method of making the compound which has an epoxy group and a polymerization nature unsaturation group like the above-mentioned ** reacting to this thing etc. can be used.

[0010]It is an advantageous radical polymerization method on industrial manufacture among the processes of the above-mentioned macro monomer, and since the reaction is easy, especially the method of ** is preferred. ** In a method, the third class amine and quarternary ammonium salt can be used as a reaction catalyst used when making glycidyl methacrylate etc. react to oligomer or polymer which has a terminal carboxyl group. In order to prevent coloring of a macro monomer, it is preferred to use quarternary ammonium salt, for example, a tetrabutylammonium star's picture etc.

[0011]If the constitutional unit of the (a) macro monomer in this invention is a publicly known ethylenic unsaturated monomer and the example of representation is shown, For example, (A) methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, Acrylic acid isopropyl, butyl acrylate, acrylic acid hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid octyl, acrylic acid lauryl, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, Methacrylic acid isopropyl, butyl methacrylate, methacrylic acid hexyl, C₁ of acrylic acid (meta), such as 2-ethylhexyl, methacrylic acid octyl, and lauryl methacrylate, · C₁₆ alkyl ester (B) glycidyl acrylate, Glycidyl methacrylate : Acrylic acid methoxy butyl, methacrylic

acid methoxy butyl, C₂ of acrylic acid (meta), such as acrylic acid methoxy ethyl, methacrylic acid methoxy ethyl, acrylic acid ethoxybutyl, and methacrylic acid ethoxybutyl, the 16 alkoxy alkyl ester (C) allyl acrylate, C₂ of acrylic acid (meta), such as allyl methacrylate, the alkenyl ester (D) hydroxyethyl acrylate of 3, Hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, Hydroxypropyl methacrylate etc. (meta-) C₂ of acrylic acid a 8 hydroxy alkyl ester (E) commercial item carrying out plaque cell FA-1 (the monomer which added 1 mol of epsilon-caprolactones to 1 mol of acrylic acid 2-hydroxyethyl.) which is a product of Daicel Chemical Industries, Ltd. Plaque cell FM-1, plaque cell FM-3, plaque cell FM-5 (epsilon-caprolactone 1 mol to 1 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate, respectively), The monomer added 5 mol 3 mol, TONE which is goods of Union Carbide (U.S.). 1 mol of hydroxyl group content (meta-) acrylic ester, such as M-100 (monomer which added 2 mol of epsilon-caprolactones to 1 mol of acrylic acid 2-hydroxyethyl), and the addition (F) dimethylamino ethyl acrylate of 1-5 mol of lactone. Diethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, The amino alkyl ester of acrylic acid (meta), such as diethylamino ethyl methacrylate, Acrylamide, methacrylamide : Acrylic unsaturated monomer (G) styrene, such as acrylic acid and methacrylic acid; Unsaturated monomers other than acrylic unsaturated monomers, such as alpha-methylstyrene, vinyltoluene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, an acrolein, a meta-acrolein, butadiene, and isoprene, can be mentioned, and these are suitably used according to desired physical properties.

[0012]The macro monomer in this invention is obtained by methods, such as above ***, in the above-mentioned ethylenic unsaturated monomer. ** In the method by the radical polymerization which is **, the above-mentioned ethylenic unsaturated monomer can be polymerized with the chain transfer agent of a mercaptan system using a polymerization initiator, especially an azo initiator.

[0013]Although copolymerization of the above-mentioned (a) macro monomer is carried out to (b) styrene, and (c) and other ethylenic unsaturated monomers in this invention and it is considered as a hydroxyl group content graft copolymer, (c) As other ethylenic unsaturated monomers, the thing except styrene can be used among the ethylenic unsaturated monomers quoted by the constitutional unit of the aforementioned (a) macro monomer.

[0014]The graft copolymer in which can perform copolymerization of above-mentioned (a) - (c) ingredient by carrying out a radical polymerization under existence of polymerization initiators, such as a peroxide initiator and an azo initiator, by a solution polymerization method, (b) and the (c) ingredient form trunk polymer, and the (a) ingredient forms a side chain is obtained. The graft copolymer produced by carrying out

copolymerization of the above-mentioned (a) - (c) ingredient is the main ingredients which form a coat, and it needs to be within the limits of the hydroxyl values 60-120, and let it be a graft copolymer in a mentioned range using the thing which has a hydroxyl group for the (a) ingredient and/or the (c) ingredient. If a hydroxyl value is smaller than 60, the crosslinking density of a coat will become low and film properties will worsen. On the other hand, if a hydroxyl value is larger than 120, the viscosity of a graft copolymer becomes high, and the nonvolatile matter at the time of paint will become low, and will have an adverse effect on coating operability.

[0015]As for a hydroxyl group content graft copolymer, it is desirable that it is within the limits of the weight average molecular weight 10,000-60,000. since the microatomization at the time of spray painting is bad and the leveling nature after paint is inferior, when the preventive effect of satisfactory MODORIMURA is hard to be acquired with weight average molecular weight being less than 10,000 and weight average molecular weight exceeds 60,000 on the other hand -- Japanese butterbur -- there is a tendency for generating of nonuniformity to increase. As for a hydroxyl group content graft copolymer, it is still more desirable that it is in within the limits whose glass transition temperature (Tg) is 0-80 **. desiccation is too quick, when there is a tendency to cause an initial drying fall and generating of MODORIMURA, with Tg being less than 0 ** and Tg exceeds 80 ** on the other hand -- Japanese butterbur -- there is a tendency to generate nonuniformity.

[0016]The loadings of each ingredient to the total quantity of (a) - (c) ingredient in the above and hydroxyl group content graft copolymer manufacture are following within the limits.

(a) Ingredient It is a 10 to 20-% of the weight (b) ingredient preferably ten to 30% of the weight. It is a 0 to 20-% of the weight (c) ingredient preferably zero to 30% of the weight. Preferably in the 60 to 90-% of the weight above-mentioned loadings 40 to 90% of the weight, (a) an ingredient is less than 3 % of the weight -- Japanese butterbur -- the effect of nonuniformity prevention not being enough and, Japanese butterbur -- about nonuniformity prevention, the (a) ingredient comes out enough in 3 to 30% of the weight of the range, and it is, and exceeds 30 % of the weight for the (a) ingredient -- even if it carries out quantity combination -- Japanese butterbur -- most further prevention of nonuniformity is not accepted but reduces the endurance of a coat on the contrary. the quantity of the (b) ingredient -- less than 10 % of the weight -- Japanese butterbur -- nonuniformity gets worse, and on the other hand, when the (b) ingredient exceeds 50 % of the weight, there is a tendency for compatibility to worsen. Product AA-2 shown in the following table 1 of Toagosei chemicals incorporated company as a commercial item

of the (a) macro monomer in this invention, AA-6, AB-2, AB-6, etc. can be mentioned.

[0017]

[Table 1]

部 品 名	重量平均 分 子 量	セグメントの主成分
AA-2	2700	メタクリル酸メチル
AA-6	13300	
AB-2	2000	アクリル酸n-ブチル
AB-6	13000	

[0018]Next, it can set to this invention. [II]A denaturation vinyl system copolymer is explained below.

[0019][II]the denaturation vinyl system copolymer used by denaturation vinyl system copolymer this invention is a graft copolymer of cellulose acetate butylate and a vinyl monomer mixture, and controls distribution and orientation of aluminum -- Japanese butterbur, although the operation which prevents nonuniformity and MODORIMURA is done so, This graft copolymer is also also an ingredient which forms a coat.

[0020]Each ingredient of a denaturation vinyl system copolymer is explained, and a copolymer is explained below.

(a) The cellulose acetate butylate (this is hereafter called "CAB" for short) used for manufacture of the denaturation vinyl system copolymer in cellulose-acetate-butylate this invention is a cellulosic produced by butylester-izing the partial acetylation thing of cellulose further.

Generally the acetyl group content of CAB which can be conveniently used in this invention is 1 to 14 % of the weight preferably one to 30% of the weight, Generally butyl group content is 35 to 60 % of the weight preferably 16 to 60% of the weight, And generally the viscosity at the time of measuring with the viscosity determination indicated to ASTM-D1343-54T (FormulaA) goes into the range for 0.005 to 1 second preferably for 0.005 to 5 seconds.

The product specifically applied to manufacture of U.S. Eastman Kodak Co., for example, a trade name the double figures of the number of [former -- until -- a butyl group content (% of the weight) --] the triple figures indicate hydroxyl group contents to be, and the latter number similarly indicates viscosity (second) to be -- it is. The thing of grades, such as EAB-171-2, EAB-381-0.5, and EAB-381-2, EAB-531-1, EAB-551-0.2,

and EAB-551-0.01, is used advantageously, EAB-381-0.5 and EAB-551-0.2 and especially EAB-551-0.01 are especially preferred, in view of points, such as compatibility, solubility, and viscosity.

[0021](b) The vinyl monomer mixture which carries out copolymerization to CAB according to vinyl monomer mixture this invention comprises at least two sorts of different vinyl monomers, and at least one ingredient of them is a functionality vinyl monomer containing a hydroxyl group.

By this, a functional group (hydroxyl group) can be introduced into the denaturation vinyl system copolymer obtained.

As a hydroxyl group content vinyl monomer, for example 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, C₂ of **** acrylic acid, such as hydroxypropyl methacrylate, or methacrylic acid - C₁₂ hydroxy alkyl ester;

N-methylolacrylamide, N-MECHIKORU methacrylamide, N-hydroxyethyl acrylamide, N-hydroxyethyl methacrylamide, N,N-dihydroxyethyl acrylamide, Monod of **** acrylic acid, such as N,N-dihydroxyethyl methacrylamide, or methacrylic acid or di-C₁ - C₁₂ hydroxy alkylamide, etc. are mentioned. The above-mentioned hydroxyl group content vinyl monomer is independent, or it can be used, combining it two sorts or more.

[0022]On the other hand, as this hydroxyl group content vinyl monomer and other copolymerizable vinyl monomers used together, The compound which accepts alpha of radical polymerization nature and 1-2 beta-ethylene nature unsaturated bond [one], and contains them preferably is used suitably, for example, one sort or more than it can be used out of the thing of following (H) - (K), choosing it suitably.

(H) Styrene, vinyltoluene, the vinyl aromatic compound like alpha-methylstyrene, Or vinyl monomer;(I) of others like vinyl acetate, acrylonitrile, and meta-acrylonitrile Methyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, Ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 1-butyl acrylate, 1-butyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Alkyl or cycloalkyl ester whose number of carbon atoms of laurylacrylate, lauryl methacrylate, stearylacrylate, the acrylic acid like stearyl methacrylate **, or methacrylic acid is 1-24 pieces;

(J) The acrylic or methacrylamide like acrylamide, methacrylamide, N-methylacrylamide, N-ethylmethacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, and N,N-diethylmethacrylamide.

(K) The glycidyl group content vinyl monomer like glycidyl acrylate, guru SHIJIRU methacrylate, allyl glycidyl ether, methacrylic glycidyl ether, glycidyl methyl acrylate,

and glycidyl methyl methacrylate.

[0023] These copolymerizable vinyl monomers of other can be used alone, respectively, or can be used combining two sorts or more than it. Among these vinyl monomers, as a hydroxyl group content vinyl monomer 2-hydroxyethyl methacrylate, As other copolymerizable vinyl monomers, C₁ - C₆ alkyl ester, for example, methyl acrylate, of styrene and acrylic acid, or methacrylic acid, Methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, etc. are preferred.

[0024] When using these copolymerizable vinyl monomers of other combining said hydroxyl group content vinyl monomer according to this invention, this hydroxyl group content vinyl monomer, 5 to 35 % of the weight can be preferably occupied one to 50% of the weight on the basis of the weight of a vinyl monomer mixture -- therefore, the 99 to 50 remaining % of the weight -- desirable -- 95 to 65 % of the weight -- the above -- it can be considered as other copolymerizable vinyl monomers. Since the crosslinking reaction of the coat which will be formed if there are few rates of occupying into the vinyl monomer mixture of this hydroxyl group content vinyl monomer than 1 % of the weight becomes insufficient, Gasoline-proof nature, solvent resistance, chemical resistance, a water resisting property, etc. fall, on the other hand, if it increases more than 50 % of the weight, a coat will become weak and, moreover, chemical resistance, a water resisting property, weatherability, etc. will fall.

[0025] In this invention, a carboxyl group containing vinyl monomer can be used together in order to improve adhesion, pliability, pigment dispersibility, compatibility, etc. into the above-mentioned vinyl monomer mixture. As this carboxyl group containing vinyl monomer, C₃ - C₆ unsaturation aliphatic series -, such as acrylic acid, methacrylic acid, vinylacetic acid, itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, a maleic anhydride, fumaric acid, citraconic acid, and mesaconic acid, or dibasic acid is preferred. The amount of this carboxyl group containing vinyl monomer used, It is based on the total quantity (vinyl monomer mixture) of said hydroxyl group content vinyl monomer, other copolymerizable vinyl monomers, and this carboxyl group containing vinyl monomer, Five or less % of the weight, it is 0.2 to 2 % of the weight preferably, and if it increases more than 5 % of the weight, a water resisting property, storage stability, etc. will fall.

[0026](c) The denaturation vinyl system copolymer used as the vehicle main ingredients in denaturation vinyl system copolymer this invention is obtained by carrying out copolymerization of above mentioned CAB and the above-mentioned vinyl monomer mixture. Although the ratio of copolymerization of CAB and a vinyl monomer mixture is replaceable with the presentation of the vinyl monomer mixture to be used, and its rate,

It is based general on the total quantity of CAB and this vinyl monomer mixture, It can blend in 30 to 50% of the weight of the range still more preferably, and 5 to 75 % of the weight of CAB(s) can blend this vinyl monomer mixture in 70 to 50% of the weight of the range still more preferably 90 to 50% of the weight preferably 95 to 25% of the weight ten to 50% of the weight. If there are few loadings of CAB than 5 % of the weight, the defect like said acrylic enamel will arise, the hardness of a coat, solvent resistance, chemical resistance, endurance, etc. deteriorate, and if it increases more than 75 % of the weight, skin Allais will arise in the painted surface, and the tendency for adhesion to also fall moreover is seen.

[0027]As for copolymerization of CAB and the above-mentioned vinyl monomer mixture, it is advantageous under existence of a radical polymerization initiator to carry out by a solution polymerization method. As a solvent which can be used for this solution polymerization, for example Benzene and toluene, The alkylbenzene derivative like xylene; Butyl acetate, ethyl acetate, Propyl acetate, amyl acetate, acetic acid methoxy butyl, methyl acetoacetate, Ethyl acetoacetate, methyl cellosolve acetate, a cellosolve acetate, Acetate ester system solvents, such as acetic acid diethylene glycol monomethyl ether and acetic acid carbitol; Dioxane, Ethylene glycol diethylether, ethylene glycol dibutyl ether, Ethers solvents, such as diethylene-glycol diethylether; it is independent, or ketones like acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, etc. are mentioned, and two or more sorts can use these, mixing. Generally about 50 - 200 ** of abbreviation can make polymerization temperature into the temperature within the limits of about 80 - 150 ** of abbreviation preferably.

[0028]As a radical polymerization initiator, especially An organic peroxide type thing, For example, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, the peroxide system polymerization initiator like dicumyl peroxide **, And tert-butylhydroperoxide and the hydroperoxide system polymerization initiator like cumene hydroperoxide ** are used suitably, in addition it is usable also in the polymerization initiator of a ketoneperoxide system or a pel ester system. These polymerization initiators are independent, respectively, or are used together two or more sorts, and are added by the polymerization reaction system. In addition to the above-mentioned peroxide, hydroperoxide, etc., an azo polymerization initiator like azobis iso-butyronitrile may be used together. In particular, benzoyl peroxide is preferred. In the copolymerization reaction using the organic peroxide like the above as a polymerization initiator, Generally the free radical of the organic compound by which these polymerization initiators carried out the pyrolysis and it was generated, What is called a chain transfer agent is started to a hydrocarbon compound, the polymerization of a vinyl monomer is started with the free radical produced on the

hydrocarbon compound, it grows up in the form where the vinyl monomer branched to the hydrocarbon compound, and it is thought that a graft copolymer is formed. Also in copolymerization of this invention using CAB and a vinyl monomer mixture, it is thought that the graft copolymer of CAB and a vinyl monomer mixture is formed by such a reaction mechanism.

[0029] Thus, the formed denaturation vinyl system copolymer, i.e., a CAB graft copolymer, is remarkably excellent in compatibility with the resin of soluble and others which carries out proof to an organic solvent. In this invention, although it is desirable for all to carry out copolymerization of the blended CAB to the vinyl monomer mixture substantially, while a little CAB(s) and (or) vinyl monomer mixtures have been unreacted, even if it remains in this copolymer, it is convenient.

[0030] [III] A polyisocyanate system compound polyisocyanate compound does so the operation which constructs a bridge and stiffens a hydroxyl group content copolymer and a denaturation vinyl system copolymer. It can set to this invention. [III] Especially a polyisocyanate compound has a preferred non-yellow transformation polyisocyanate compound in respect of weatherability, For example, the aliphatic series diisocyanate like hexamethylene di-isocyanate or trimethyl hexamethylene di-isocyanate. Organic diisocyanate itself like the annular aliphatic series diisocyanate like xylylene diisocyanate or isophorone diisocyanate, or [an addition with these each organic diisocyanate and polyhydric alcohol, low-molecular-weight polyester resin, or water or supra] -- the bottom -- **** each organic diisocyanate comrade's polymer -- an isocyanate buret object etc. are mentioned further. As an example of these typical commercial items, it is "bar knock DN-950, said-980" (above). Dainippon Ink & Chemicals, Inc. products, "SUMIDULE N-3200, said-3500, Desmodur Z-4370" (Sumitomo Beyer urethane incorporated company products), "Duramate 24A-90CX, tPA-100" (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. products), "Takenate D-110N, the -140N" (Takeda Chemical Industries, Ltd. products), "the coronate HL, the EH" (Japan polyurethane industrial incorporated company products), etc. are mentioned.

[0031] Although this invention constituent uses said hydroxyl group content graft polymer, a denaturation vinyl system copolymer, and the above-mentioned polyisocyanate compound as an essential ingredient, As colorant, aluminium paste, pearl powder, graphite, MIO, Organicity and inorganic system paints, an extender, etc. may be contained, and additive agents for paints, such as addition resin, such as acrylic polyol, and an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a surface control agent, a dispersing agent, and a reaction accelerator, etc. may be contained further. In this invention constituent, the loadings of said non-yellow transformation polyisocyanate

compound, When addition resin, such as a hydroxyl group in said hydroxyl group content graft copolymer and acrylic polyol, is blended further, the thing which become within the limits of $\text{NCO/OH}=0.5 - 2.0$ by equivalent ratio to the sum of the hydroxyl group in the resin and to do for quantity use is preferred. Generally it is used for this invention constituent obtained in this way for the base resin containing a hydroxyl group content graft copolymer and a denaturation vinyl system copolymer, and the hardening agent containing a polyisocyanate compound just before paint, mixing. As a coating method of this invention constituent, a publicly known method can use spray coating, brush coating, roller coating, etc. in the paint paint field, and, as for about 10-80 micrometers of dry membrane thickness, about 20-50 micrometers is usually painted preferably. By containing a hydroxyl group content graft copolymer, a denaturation vinyl system copolymer, and a polyisocyanate compound, this invention constituent is dramatically excellent in coating operability and the endurance of a coat, and is a constituent for covering especially very useful as a constituent for metallic bases of the paint field for automobile repair.

[0032]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0033] To example of manufacture manufacture 1 reactor of a hydroxyl group content graft copolymer, a thermometer, a thermostat, An agitator, a reflux condenser, and the pump for dropping to equipment and it Toluene 25 weight section, Temperature up was carried out to 110 **, teaching and agitating xylene 43 weight section, and the monomer and mixture 101.2 weight section of a polymerization initiator which are shown in the after-mentioned table 2 were dropped with constant speed over 3 hours using the pump for dropping below 110 **. It kept at 110 ** for 60 minutes after the end of dropping, and churning was continued. Then, what dissolved additional catalyst azobis dimethylvaleronitrile 0.5 weight section in xylene 10 weight section was dropped with constant speed in 60 minutes. And it held at 110 ** for 60 minutes after the end of dropping, and the reaction was ended. The obtained hydroxyl group content graft copolymer solutions were 54.8 % of the weight of nonvolatile matters, and a uniform and transparent solution of Gardner viscosity Z₂. 32,400 hydroxyl values of the weight average molecular weight of the copolymer were 82.

In the examples 2-3 of manufacture, and the example 1 of example of comparison manufacture 4 manufacture, except considering a monomer, the mixture of a polymerization initiator, and an additional catalyst as the combination shown in Table 2, it carried out similarly and the hydroxyl group content copolymer solution was obtained. The obtained description value of a copolymer solution and a copolymer is

shown in Table 3.

[0034]

[Table 2]

原 料	製 造 例			比較製造例
	1	2	3	4
AA-2	15	20		
AA-6			20	
スチレン	0	10	20	25
メタクリル酸メチル	35	20	30	25
アクリル酸n-ブチル	15	15	10	21
メタクリル酸n-ブチル	15	15		9
アクリル酸2-ヒドロキシエチル				
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	19	19	19	19
アクリル酸	1	1	1	1
ト-ブチルパーオキシ-2- エチルヘキサノエート	1.2	1.2	4.6	4.6
アゾビスジメチルバレロニトリル	0.5	0.5	0.5	0.5
合 計	101.7	101.7	105.1	105.1

[0035]

[Table 3]

	製 造 例			比較製造例
	1	2	3	4
不揮発分 (%)	54.8	55.0	55.1	54.9
ガードナー粘度	Z ₂	Z ₂	T	S
重量平均分子量	32400	32500	13000	13300
水酸基価	82	82	82	82
T _g (°C)	58.9	58.0	78.6	53.2

[0036]The following ingredient is taught to the reactor provided with example of manufacture manufacture 5 thermometer, the agitator, reflux condenser, and dropping

funnel of a denaturation vinyl system copolymer solution.

Toluol 30 weight sections Butyl-cellosolve acetate 20 weight sections EAB-551-0.2 50 weight sections (CAB by Eastman Kodak Co.)

Sum total The mixture of the 100 weight section above is heated under a nitrogen gas atmosphere, and it takes about 1 hour and heats to 100 **. It becomes 100 **, and after checking that CAB has dissolved thoroughly, the following vinyl monomer mixture and the mixed liquor of a polymerization initiator are dropped over 3 hours into a CAB solution.

2-hydroxyethyl methacrylate Twelve weight sections . Acrylic acid One weight section Styrene 20 weight sections Methyl methacrylate 20 weight-section methyl acrylate 47 weight sections Xylol 50 weight-section benzoyl peroxide The amount part of duplex Sum total After [of an after / the end of 152 weight-section dropping] 30 minutes, Azobisisobutyronitrile was maintained at the 0.5 weight-section ***** pan under a nitrogen atmosphere for 2 hours at 100 **, the xylol was added after that, and the denaturation vinyl system copolymer solution A of 50 % of the weight of solid content content was obtained. This copolymer solution was water-white.

[0037][Example 1] To 54.8% of the weight of hydroxyl group content graft copolymer 16.9 weight section obtained in the example 1 of manufacture. Denaturation vinyl system copolymer 27.4 weight body and the aluminium paste K-9800 (Asahi Chemical metals) which were obtained in the example 5 of manufacture, 11.0 weight sections, xylol 10.7 weight section, toluol 24.0 weight section, and butyl acetate 10.0 weight section were added, it agitated for 20 minutes by DISUPA, and the metallic base was created.

[0038][Examples 2-4, the comparative examples 1-3] The metallic base was created by the same method as Example 1 by the presentation shown in Table 4.

[0039]

[Table 4]

配 合	実 施 例			比 較 例		
	2	3	4	1	2	3
製造例 1 の樹脂			24.9		41.8	
製造例 2 の樹脂	16.9					
製造例 3 の樹脂		16.9				
比較製造例 4 の樹脂				16.9		
製造例 5 の樹脂	27.4	27.4	18.6	27.4		46.0
アルミペーストK-9800	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
キシロール	10.7	10.7	11.0	10.7	12.0	10.0
トリオール	24.0	24.0	24.5	24.0	25.2	23.0
酢酸ブナル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0040] Examples 1-4, After adding duranate tPA-100 [eight-weight section] (HMDI by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) which is a hardening agent to metallic base 100 weight section of the comparative examples 1-3, by the thinner of a presentation of toluol / xylol / ethyl acetate / butyl acetate =50/20/10/20 11 to 12 seconds. It diluted and the ** tone was carried out to (Ford cup #4 / 25 **). After carrying out RETAN PG-80 hardening-agent (made by Kansai Paint Co., Ltd.) 10 weight-section addition to RETAN PG-80 SU clear (made by Kansai Paint Co., Ltd.) 100 weight section as a clear coating material furthermore, it is thinner of the above-mentioned presentation, It diluted and the ** tone was carried out to 13 to 14 seconds (Ford cup #4 / 25 **). As a color card for result nature evaluation, on the tin sheet, 40micro of commercial lacquer primer surfacers were painted, and it ground with #400 waterproof abrasive paper after 30-minute desiccation at the room temperature. spraying the above-mentioned metallic base besides, so that it may be set to 30 micro by dry membrane thickness -- Japanese butterbur -- nonuniformity was investigated. Furthermore, after set-to-touch, the metallic base painted above-mentioned KURIYA so that it might become the dry membrane thickness 40micro and 80micro, and it evaluated MODORIMURA from comparison of both coats. The result is shown in Table 5.

[0041]

[Table 5]

	フキムラ	モドリムラ	
		クリアー 40 μ	クリアー 80 μ
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
実施例 4	○	○	○
比較例 1	△	○	△
比較例 2	△	△	×
比較例 3	×	○	△

(**) x with fitness ** remarkable nonuniformity There is whole surface nonuniformity.

[0042]

[Effect of the Invention]In this invention, a hydroxyl group content graft polymer, a CAB graft copolymer, and polyisocyanate are contained.

therefore, Japanese butterbur -- nonuniformity and MODORIMURA -- not generating -- it is the outstanding coating composition.